



Nanokalsit (nano-CaCO₃) partikül takviyeli karbon fiber/epoksi (KF/EP) kompozitlerin farklı yükleme koşulları altında mekanik performansı

Mechanical performance of nano-calcite (nano-CaCO₃) particle reinforced carbon fiber/epoxy (CF/EP) composites under different loading conditions

Bertan BEYLERGİL^{1*}, Şeyma NUR DURUKAN², Çiğdem DÜLGERBAKİ³

¹Makine Mühendisliği Bölümü, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Antalya, Türkiye.

bertan.beylergil@alanya.edu.tr

²Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Alanya Alaaddin Keykubat Üniv., Antalya, Türkiye.

seymanurdurukan@gmail.com

³Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Antalya, Türkiye.

cigdem.dulgerbaki@alanya.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 03.02.2023

Düzeltilme Tarihi/Revision: 16.05.2023

doi: 10.5505/pajes.2023.82273

Kabul Tarihi/Accepted: 17.07.2023

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmanın amacı, nanokalsit (nano-CaCO₃) partiküllerin vakum infüzyon yöntemiyle üretilmiş karbon fiber/epoksi kompozitlerin mekanik performansı üzerine etkilerini incelemektir. Bu amaçla, nanokalsit (nano-CaCO₃) partiküller ağırlıkça farklı oranlarda (%1, %3 ve %5) epoksi matris içerisine ön-dispersiyon yöntemi ile entegre edilmiştir. Referans ve nanokalsit partikül takviyeli karbon fiber/epoksi (KF/EP) kompozitler, vakum infüzyon yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen kompozit deney numunelerine ASTM standartlarına göre kısa-kiriş kayma, son-çentik eğme ve Charpy darbe testleri gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak, kompozitlerin termomekanik davranışları dinamik mekanik analizleri (DMA) ile belirlenmiştir. Kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Sonuçlara göre, nanokalsit partiküllerin, referans KF/EP kompozitlere göre, ara yüzey kayma mukavemetini (ILSS), Mod-II kırılma tokluğunu ve Charpy darbe dayanımını sırasıyla %17,4, %34,1 ve %10,0 oranında arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu yükleme koşulları için, optimum nano-CaCO₃ oranları sırasıyla %1, %5 ve %3 olarak belirlenmiştir. DMA analiz sonuçlarına göre, nanokalsit partiküllerin kompozit camı geçiş sıcaklığına (T_g) önemli bir etkisi görülmemiştir.

Anahtar kelimeler: Nanokalsit, Karbon fiber/epoksi, Mekanik testler

Abstract

The aim of this study is to investigate the effects of nano calcite (nano-CaCO₃) particles on the mechanical properties of carbon fiber/epoxy (CF/EP) composites manufactured by vacuum-infusion process. For this aim, nano calcite (nano-CaCO₃) particles at different loading ratios (1wt. %, 3wt. % and 5wt. %) were integrated into the epoxy matrix by pre-dispersion method. Then, reference and nano-CaCO₃ reinforced CF/EP composites were manufactured by vacuum-infusion method. Short-beam shear, end-notch flexure (ENF) and Charpy impact tests were carried out on the prepared composite test specimens according to relevant ASTM standards. Additionally, the thermomechanical response of the composite specimens was determined via dynamic mechanical analysis (DMA). The fractured surfaces were examined by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the nano calcite particles could improve interlaminar shear strength (ILSS), Mode-II fracture toughness and Charpy impact strength by 17.4%, 34.1% and 10.0%, respectively, compared to the reference CF/EP composites. For these loading conditions, the optimum nano-CaCO₃ amounts were determined as 1%, 5% and 3%, respectively. DMA results showed that the nano-CaCO₃ particles had no significant effect on the glass transition temperature (T_g) of the composites.

Keywords: Nano calcite, Carbon fiber/epoxy, Mechanical tests

1 Giriş

Polimer matrisli nanokompozit sistemler, en az bir boyutu nanometre boyutunda parçacık takviyesi içeren polimer matrisli sistemlerdir. Mikro partiküllerden nano partiküllere geçişte kompozit sistemlerin mekanik özelliklerinde önemli değişimler görülmektedir. Bunun nedeni, nanoboyutta oluşan kuantum etkileri, elektronik yapısının değişken olması, yüzey atomlarının eşsiz karakteristikleri ve yüksek yüzey/hacim oranıdır. Mikroboyutta katkılara göre miktar olarak daha az kullanılmaları nedeniyle, nanokompozit sistemler yüksek ağırlık azaltımı sağlamaktadır. Literatür incelendiğinde nanokauçuk [1], nanosilika [2,3] ve karbon tabanlı partiküller içeren nanokompozit sistemler üzerinde yoğunlaşıldığı görülmektedir [4-6]. Yukarıda sayılan nanopartiküllere ek olarak, inorganik kalsit (nano-CaCO₃) partiküller, düşük maliyetleri hem mikro hem de nano boyutta endüstriyel ölçekte üretilibilmeleri, doğada yaygın olarak bulunmaları ve

çevre/insan sağlığı açısından zararsız olmaları nedeniyle polimer matrisli kompozitler için alternatif bir takviye elemanı olarak karşımıza çıkmaktadır [7]. Literatürde, nanokalsit partiküllerin daha çok termoplastik malzemenin mekanik ve diğer özellikleri üzerine etkilerinin incelendiği görülmektedir. Yapılan bir çalışmada, hacimce %7,2 oranında nanokalsit ilavesi ile PP matrisin kırılma tokluğunun %141 oranında arttırabildiği göstermişlerdir [8]. Bir diğer çalışmada farklı boyutlarda ve hacimce farklı oranlarda PP sisteme katılan nanokalsitin mekanik özellikler üzerine etkilerini incelemişlerdir. Nanokalsit boyutu düştükçe, mekanik özelliklerde daha yüksek iyileşmelerin olduğunu göstermişlerdir [9]. Buna ek olarak, PE matris içine kattıkları nanokalsitin akma mukavemetine ve modül değerlerine etkileri incelenmiştir. Kalsit ilavesinin akma mukavemetini düşürdüğü modül değerlerini arttırdığını göstermişlerdir [10]. Benzer bir çalışmada ise -20/+40°C sıcaklık aralığında kalsit ilavesinin PE

*Yazışılan yazar/Corresponding author

matrisin çekme performansına ve darbe mukavemetine etkilerini incelemişlerdir [11].

Literatürde nanokalsit partiküllerin termoplastik matrisin mekanik özellikleri üzerine etkilerini inceleyen çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen, bu partiküllerin epoksi matrisin ve çok boyutlu (multiscale) fiber takviyeli kompozitler üzerine mekanik özelliklerine etkilerini inceleyen az sayıda çalışma bulunmaktadır. Literatürde, kalsit partikül takviyeli karbon fiber/epoksi kompozitlerin statik ve dinamik davranışları incelenmiştir. Kalsit partiküllerin, kompozitin çekme, eğme ve darbe mukavemetini artırdığı gösterilmiştir [12]. Buna ek olarak, farklı silan ajanları kullanılarak, nanokalsit partiküllerin matris içinde daha homojen dağılımı hedeflenmiştir. Yüzey modifikasyonlu nanokalsitin, hem bulk haldeki epoksinin hem de karbon fiber /epoksi kompozitin basma mukavemetini ve basma modül değerlerini artırdığı gösterilmiştir. Ağırlıkça %4 oranında kalsit katkısının epoksinin basma mukavemetini %13.5, karbon fiber/epoksi kompozitin ise basma mukavemetini %14.1 oranında artırdığı gösterilmiştir [13]. Benzer şekilde silan ajanı ile modifiye edilmiş kalsit partiküllerin kompozitlerin arayüzey kayma mukavemetine etkileri incelenmiştir. Ağırlıkça %4 kalsit ilavesinin arayüzey kayma mukavemet değerlerini yaklaşık %37 oranında artırdığı gösterilmiştir [14].

Bu çalışmada, literatürden farklı olarak, ağırlıkça farklı oranlarda epoksi matris içine entegre edilen nanokalsit (nano- CaCO_3) partiküllerin vakum infüzyon yöntemiyle üretilmiş karbon fiber/epoksi kompozitlerin ara yüzey kayma mukavemeti (ILSS), Mod-II kırılma tokluğu ve Charpy darbe dayanımı üzerine etkileri ASTM ve ISO standartlarına uygun olarak incelenmiştir. DMA analizleri ile nanokalsit partiküllerin karbon fiber/epoksi kompozitlerin termomekanik davranışa etkisi ortaya konmuştur. SEM analizleri ile kompozitlerin kırılma yüzeyleri incelenmiştir.

2 Deneysel çalışmalar

2.1 Malzemeler

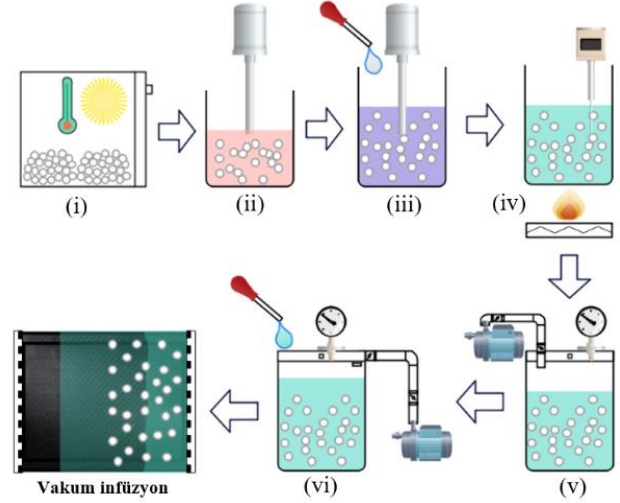
Çalışmada kullanılan çöktürülmüş (precipitated) nanokalsit partiküller, Adaçal Endüstriyel Mineraller firmasından temin edilmiştir. Reçine sistemi olarak, yüksek camı geçiş sıcaklığına sahip düşük viskoziteli vakum infüzyon ve sıcak presleme yöntemlerine uygun Biresin CR131/CH132-5 kullanılmıştır. Reçine sistemi, Tekno Endüstriyel Kimyasallar San.ve Tic.Ltd.Şti firmasından temin edilmiştir.

Ana takviye elemanı olarak, 200 gr/m² ağırlığında düz dokuma (plain-weave) karbon fiber kumaş kullanılmıştır. Nanopartiküllerin ön-dispersiyon yöntemiyle epoksi matrise karıştırılmasında kullanılan absolut etanol (%99,9 saflıkta) Interlab firmasından temin edilmiştir. Vakum infüzyon sarfları (vakum torbası, soyma kumaşı, mesh vd.) Dostkimya firmasından temin edilmiştir.

2.2 Referans ve nano- CaCO_3 partikül takviyeli karbon fiber/epoksi kompozitlerin üretimi ve test numunelerinin hazırlanması

Referans ve nano- CaCO_3 partikül takviyeli (reçineye göre ağırlıkça %1, %3 ve %5) karbon fiber epoksi kompozitlerin üretimi vakum infüzyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça farklı oranlarda (%1, %3 ve %5) nano- CaCO_3 partikül içeren reçineler, etanol ortamında ön-dispersiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Şekil 1'de partikül takviyeli reçine sisteminin hazırlanma aşamaları gösterilmiştir. (i) Öncelikle, belirli miktarda partikül tartılıp fırın içerisinde 60°C'de 12 saat

kurutulmuştur. (ii) Partiküller, etanol içinde 15 dakika boyunca probe sonikatör ile karıştırılmıştır. (iii) Daha sonra, epoksi karışıma eklenmiştir ve 2 saat tekrar sonike edilmiştir. (iv) Sonikasyondan sonra, etanolü sistemden uzaklaştırmak için karışım 60°C'de 2 gün boyunca manyetik karıştırıcıda bekletilmiştir. (v) Karışım vakum odasına alınıp, 15 dakika gaz alma işlemi yapılmıştır. (vi) Sertleştirici eklendikten sonra tekrar 15 dakika gaz alma işlemi yapılmıştır.



Şekil 1. Nano- CaCO_3 partiküllerin epoksi içine entegrasyon aşamaları.

Figure 1. Integration steps of nano- CaCO_3 particles into the epoxy matrix.

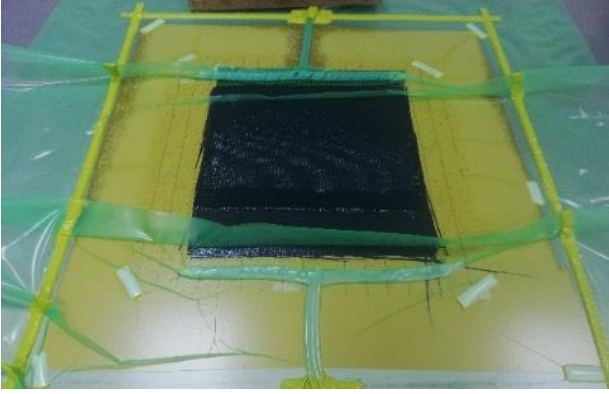
Kompozit plaka üretimlerinde uygulanacak testlerin ASTM standardına uygun olması için 6 kat (Charpy testleri ve DMA analizleri için) ve 18 kat (Mod-II ve kısa-kiriş kayma testleri için) düz dokuma karbon fiber kumaş kullanılmıştır. Serim işleminden önce infüzyon yapılacak alan sızdırmazlık bandı ile çevrildikten sonra alüminyum yüzey üzerine 15'er dakika arayla 3 kat kalıp ayırıcı (Loctite 770 NC) uygulanmıştır. Karbon kumaşlar kalıp üzerine serilmiş ve sırasıyla soyma kumaşı, infüzyon filesi yerleştirilmiştir. Mod-II testleri için üretilen plakalarda, 9. ve 10. karbon fiber kumaşlar arasında uygun boyutta teflon film yerleştirilmiştir. Reçine infüzyonundan sonra üretici firmanın belirttiği üzere 100°C'de 8,5 saat boyunca vakum altında kürlleme işlemi yapılmıştır. Kürlleme sonrasında, kalıp yüzeyinden alınan plakalar incelenmiş, herhangi bir ıslanmamış bölge olmadığı gözlemlenmiştir. Deney numuneleri, su jeti ile hazırlanmıştır. Tablo 1'de üretilen kompozit test numunelerinin kodlanması verilmiştir. Referans grubu numuneler REF-KF-EP olarak isimlendirilmiştir. REF-KF-EP-1 ise ağırlıkça %1 nano- CaCO_3 partikül içeren karbon fiber/epoksi kompoziti temsil etmektedir.

Tablo 1. Üretilen kompozit test numunelerinin kodlanması.

Table 1. Coding of produced composite test specimens.

Nano- CaCO_3 katkı oranı (Ağırlıkça, %)	Deney grubu kodu
-	REF-KF-EP
1	REF-KF-EP-1
3	REF-KF-EP-3
5	REF-KF-EP-5

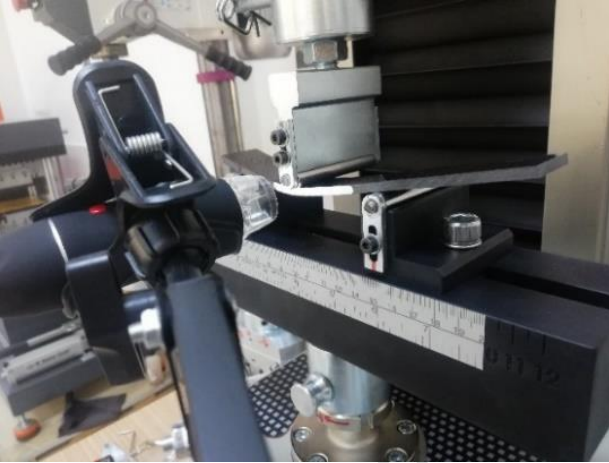
Şekil 2'de çalışmada kullanılan vakum infüzyon düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 2. Vakum infüzyon düzeneği.
Figure 2. Vacuum infusion set-up.

2.3 Mekanik ve termomekanik testler

Üretilen kompozit numunelere ASTM ve ISO standartlarına göre son-çentik eğme (SÇE), kısa-kiriş kayma ve Charpy darbe testleri gerçekleştirilmiştir. Son çentik eğme, kısa kiriş kayma testleri 10 kN kapasiteli BESMAK marka universal test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm testler en az beş tekrarlı olarak yapılmış, ortalama ve standart sapma değerleri belirlenmiştir. Şekil 3'te SÇE test numunesi gösterilmiştir.



Şekil 3. Yük altındaki SÇE test numunesi.
Figure 3. ENF test specimen under loading.

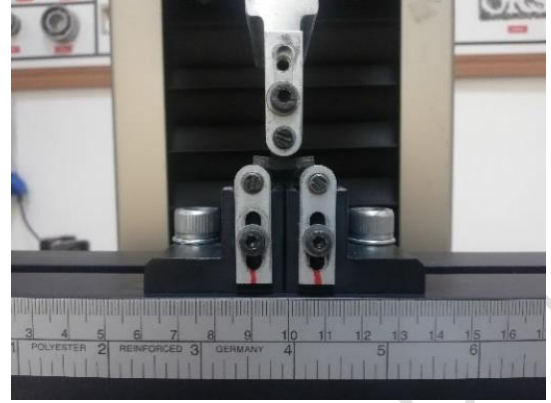
Kompozit numunelerin SÇE testi ile Mod-II kırılma tokluğu değerleri, Denklem (1) kullanılarak belirlenmiştir [15].

$$G_{IIc} = \frac{9P_c \delta a_0^2}{2B(2L^3 + 3a_0^3)} \quad (1)$$

Burada, P_c , δ , a_0 sırasıyla kritik yük (yük-deplasman eğrisindeki yük düşüşünün görüldüğü değer), bu yüke karşılık gelen deplasman değeri ve çatlak uzunluğudur. B ve L ise sırasıyla numune genişliği ve destekler arası mesafedir. a_0 ve L değerleri sırasıyla 30 mm ve 100 mm'dir. Test hızı 1 mm/dakika'dır. Kompozit numunelerin ara yüzey kayma mukavemeti (ILSS) ASTM 2044 standardına göre üç nokta eğme aparatı ile Denklem (2) kullanılarak belirlenmiştir [16].

$$ILSS = \frac{9P_{max}}{4BD} \quad (2)$$

Burada, P_{max} ve D sırasıyla maksimum yük ve numune kalınlığıdır. Test hızı 1 mm/dakikadır. Şekil 4'te yükleme altındaki deney numunesi gösterilmiştir.



Şekil 4. Kısa kiriş kayma testi ve deney numunesi.
Figure 4. Short-beam shear test and test specimen.

Charpy darbe deneyleri, ISO 179 standardına göre "A" tipi çentikli numunelere Ceast 9050 cihazı ile 4 J çekiç kullanılarak yapılmıştır. Numune boyutları, 80 mm (uzunluk) x 10 mm (genişlik)'dir. Darbe enerjisini belirlemek için çekicinin ilk ve son konumları arasındaki potansiyel enerji farkı kullanılmıştır. Bu enerji farkı daha sonra Denklem (3) kullanılarak Charpy darbe dayanımına dönüştürülmüştür [17].

$$a_n = \frac{E_a}{b_n h} \quad (kJ/m^2) \quad (3)$$

Burada, E_a ve b_n ve h sırasıyla enerji miktarı, çentik dibi uzunluğu ve numune kalınlığıdır. Şekil 5'te Charpy darbe test cihazı gösterilmiştir.



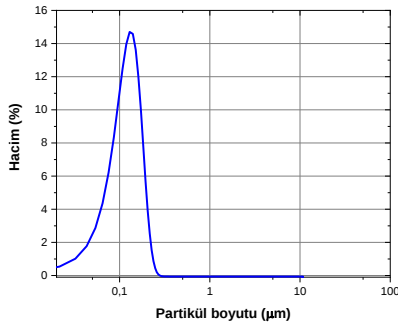
Şekil 5. Charpy test cihazı.
Figure 5. Charpy test device.

Üretilen kompozitlerin termomekanik performanslarını belirlemek için Dinamik Mekanik Analiz cihazında (Mettler Toledo DMA cihazı), 65 mm x 10 mm boyutlarında numunelere, iki mesnetten eğme modunda (double cantilever), 3°C/dk ısıtma hızında, 1 Hz frekansta ve 25 ile 150°C sıcaklık aralığında uygulanmıştır. DMA analizleri ile, referans epoksi ve kalsit içeren kompozitlerin depolama modülü (E'), Kayıp modülü (E''), tandelta ($\tan\delta$) ve camı geçiş sıcaklıkları (T_g) belirlenmiştir. Kalsit partikülleri ve deney numunelerinin kırık yüzey morfolojileri Zeiss-Leo 1430 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. İncelemeden önce partiküller ve kırık yüzeyler 45 saniye boyunca altın/palyadyum (Au/Pd) ile kaplanmış ve 20 kV voltajında görüntülenmiştir.

3 Sonuçlar

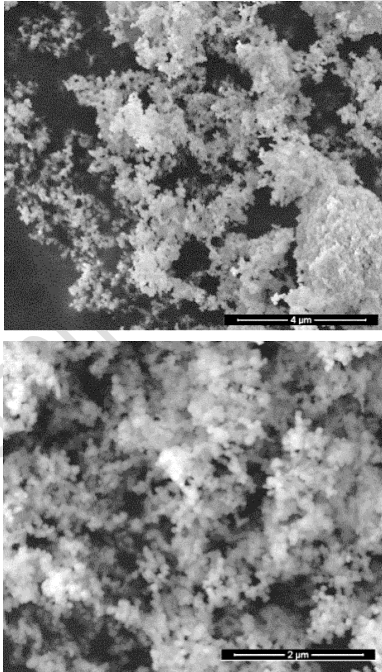
3.1 Partikül karakterizasyonu

Partikül boyut analizleri için 200 ml etanol içinde 2.0 g kalsit partikül 0.5 Hz'de 650 Watt güçte prob sonikatör kullanılarak disperse edilmiştir. Sıcaklığın artmasına engel olmak için solüsyon buz banyosunda sonike edilmiştir. Solüsyon daha sonra Horiba LA960V2 cihazına aktarılarak parçacık boyut analizleri yapılmıştır. Şekil 6'da boyut analizi sonuçları verilmiştir. Median (D50) ve D90 partikül boyutu sırasıyla 115 nm ve 186 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 7'de topaklanmış halde kalsit partiküllerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir.

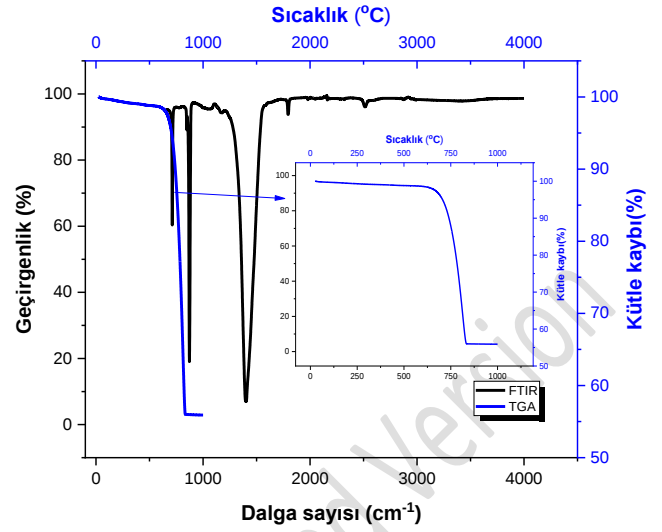


Şekil 6. Partikül boyut dağılımı.
Figure 6. Particle size distribution.

Tüm numunelerin FTIR spektrumları, Thermo Nicolet IS 10 ATR-FTIR cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Her bir spektrum dalga boyu aralığı 4000- 400 cm^{-1} olacak şekilde ve 4 cm^{-1} ayıricılığında 64 sayım yapılarak elde edilmiştir. TGA analizleri Mettler Toledo TGA DSC+3 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TGA analizleri oda koşullarından 1000°C sıcaklığa kadar 10°C/dakika ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. nano- CaCO_3 partiküllerin SEM görüntüleri.
Figure 7. SEM images of nano- CaCO_3 particles.



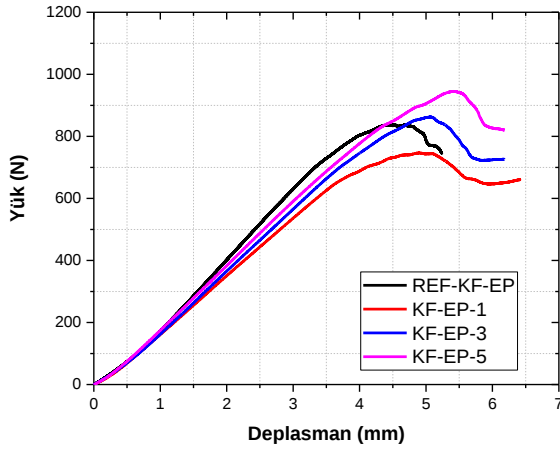
Şekil 8. nano- CaCO_3 partiküllerin FTIR spektrumu ve TGA eğrisi.

Figure 8. FTIR spectrum and TGA curve of the nano- CaCO_3 particles.

Şekil 8'de nanokalsit partiküllerin FTIR spektrumu gösterilmiştir. Nanokalsit yapısında bulunan serbest karbonat anyonlarına ait bozunma ve bükülme pikleri 712 (ν_4) ve 873 (ν_2) cm^{-1} absorpsiyonlarında görülmektedir. Temel bozunma gerilmeleri (1350-1650 (ν_3) cm^{-1} geniş titreşim bandında) 1404 cm^{-1} de tüm örneklerde rastlanmıştır. Tüm numunelerde görülen 2513 cm^{-1} piki (ν_1 (1083 cm^{-1}) + ν_3) kombinasyon bandlarından, 1795 cm^{-1} piki ise ($\nu_1 + \nu_2$) kombinasyon bandlarından kaynaklanmaktadır [18]. Şekil 8'de kalsit partiküllerin TGA eğrisi gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, 25°C-200°C aralığında kalsit partiküller üzerinde absorbe edilmiş su içeriğinin yok olması nedeniyle düşük bir kütle kaybı olmaktadır. 200°C-650°C aralığındaki kütle kaybı ise nanopartikül üzerindeki hidroksil gruplarının yok olmasından kaynaklanmaktadır. 650°C üzerindeki sıcaklıklardaki hızlı kütle kaybı ise CaCO_3 bozulmasından kaynaklı CO_2 'nin açığa çıkması nedeniyle görülmektedir. Grafikten belirlenen ve ortaya çıkan kütle kaybı olan %44 değeri kullanılarak, partikül saflığı kontrol edilmiştir. Analitik hesaplama ile TGA verilerinden elde edilen hesaplama birbiriyle örtüşmektedir. Böylece, kullanılan kalsit partiküllerin oldukça yüksek saflıkta olduğu görülmüştür.

3.2 Mekanik ve termomekanik test sonuçları

Şekil 9'da test numunelerinin Mod-II yüklemesinde yük-deplasman eğrileri gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, testin başlangıcında yük değeri deplasman arttıkça lineer olarak artmaktadır. Çatlak ilerlemesine kadar bu eğilim devam etmektedir. Tüm numunelerde beklendiği gibi çatlak ilerlediğinde kademeli yük düşüşü gözlemlenmiştir. Bu noktada, ulaşılan maksimum yük ve deplasman değeri Denklem (1)'deki kritik yük ve deplasman değeridir. Referans numunelerle kıyaslandığında, nano- CaCO_3 takviyeli numunelerde (KF-EP-3 ve KF-EP-5), %1 katkı oranı hariç, yük ve deplasman değerinde artış gözlemlenmiştir. Bu da, nanopartikül katkısının Mod-II yüklemesindeki pozitif etkisini göstermektedir.



Şekil 9. Mod-II yüklemesinde yük-deplasman eğrileri.
Figure 9. Load-displacement curves of the specimens under Mode-II loading.

Tablo 1’de kompozit grupların Mod-II yüklemesi altında elde edilen maksimum ortalama yük ve bu yüke karşılık gelen deplasman değerleri verilmiştir. REF-KF-EP numunelerin maksimum yük ve maksimum deplasman değerleri sırasıyla 853.6 ± 54 N ve 4.57 ± 0.17 mm olarak belirlenmiştir. %1 nanopartikül eklenmesi ile (KF-EP-1), sistemde yük değerinde düşüş, deplasman değerlerinde ise artış görülmektedir. Sisteme ağırlıkça %5 kalsit partikül eklendiğinde (KF-EP-5), yük değerlerinde referans numunelere kıyasla 853.6 N’den 939.3 N’a %10 seviyesinde bir artış gözlemlenmiştir. Bu kompozit grubunda kritik yüke karşılık gelen ortalama deplasman değeri 5.59 ± 0.31 mm olmaktadır. Bu da, %22.3 seviyesinde bir artışı göstermektedir. Tablo 1’de kompozit sistemlerin Mod-II kırılma tokluğu değerleri verilmiştir. REF-KF-EP grubunun Mod-II kırılma tokluğu değeri 1995.3 ± 158.2 J/m² olarak belirlenmiştir. Standart sapma değerleri göz önüne alındığında

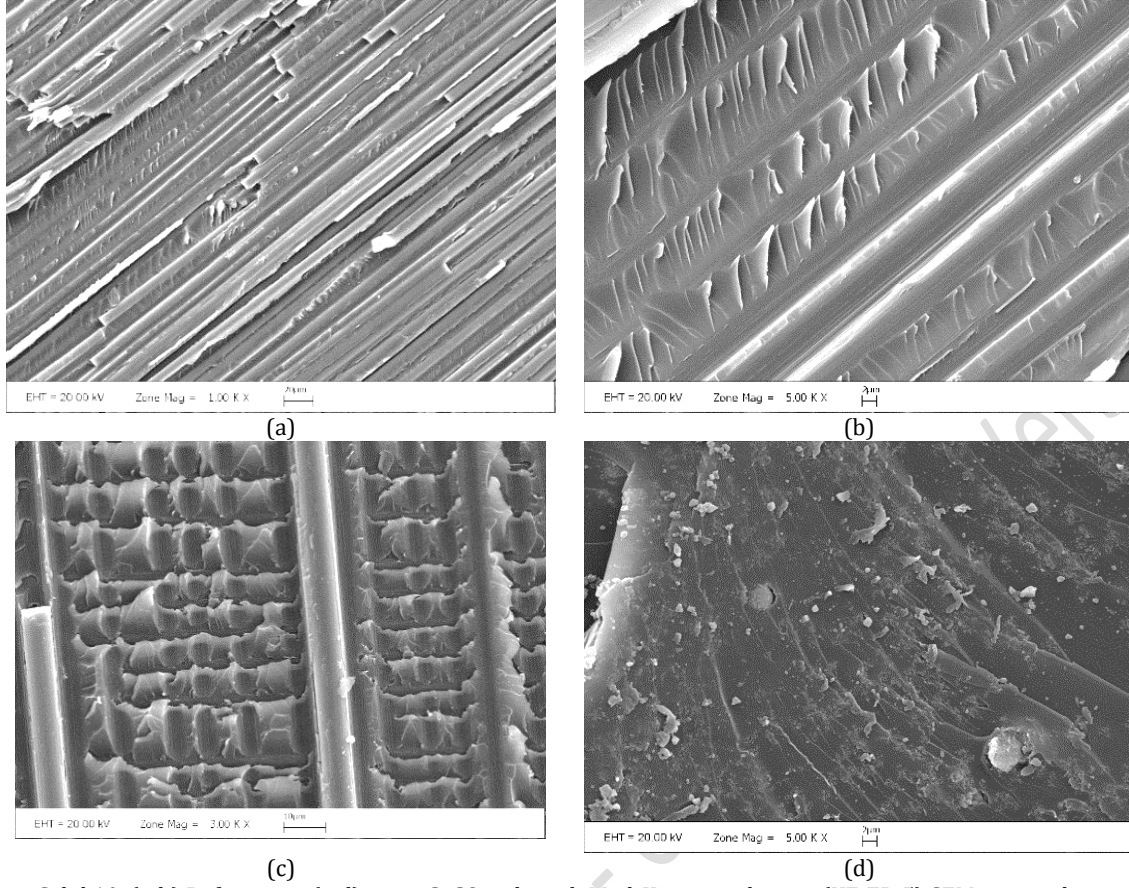
ağırlıkça %1 nanopartikül içeren kompozit sistemin kırılma tokluk değerinde önemli bir değişim gözlemlenmediği görülmüştür. Sistemdeki nanopartikül miktarı arttıkça, yük ve deplasman değerlerinde artış buna bağlı olarak da Mod-II kırılma tokluğu değerinde önemli artışlar görülmektedir. KF-EP-3 ve KF-EP-5 kompozit sistemlerinin Mod-II kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 2114.1 ± 198.4 J/m² ve 2676.3 ± 93.31 J/m² olarak belirlenmiştir. Bu da, KF-EP-5 numunelerde, referans numunelere kıyasla, Mod-II kırılma tokluğunda %34’lük bir artışı ifade etmektedir.

Şekil 10’da referans ve nano-CaCO₃ takviyeli Mod-II numunelerinin (KF-EP-5) SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 10(a)’da hasara uğramış karbon fiberler ve epoksi matris görülmektedir. Mod-II yüklemesinde, sürtünme (friction) ve hackle formasyonları olmak üzere iki tür toklaşma mekanizması görülmektedir. Şekil 10(b)’de kırık yüzeylerin büyütülmüş görüntülerinde çok sayıda hackle formasyonları görülmektedir. Mod-II numunelerinin kırılma yüzeylerinde süresiz çatlak ilerlemesi ile mikroçatlakların biraraya gelmesi sonucu hackle formasyonları ortaya çıkmaktadır [19, 20].

Şekil 10(c-d)’de KF-EP-5 Mod-II numunelerinin kırılma yüzeyleri gösterilmiştir. Referans numunelere kıyasla kalsit partiküller daha çok sayıda hackle formasyonu oluşmasını sağlamaktadır. Bunun nedeni, matris ara yüzeyinde kalsit partiküllerin çatlağı durdurması ve mikro çatlakların büyümesini engellemesi ya da geciktirmesi olarak gösterilebilir. Bu, kompozit laminatlarda sürtünme ile yüksek bir enerji absorpsiyonuna yol açmaktadır. Başka bir deyişle, kalsit partiküller aynı zamanda ara katman ve bitişik kompozit katmanlar arasındaki yapışmayı iyileştirmektedir. Ayrıca, referans numunelere kıyasla, nanopartikül takviyeli kompozitlerde matrisin daha yüksek plastik deformasyon gösterdiği görülmektedir. Buna ek olarak, Şekil 10(d)’de bir diğer tokluk mekanizması olan epoksi yüzeyinden partikül ayrılması görülmektedir. Sonuç olarak, referans numunelere kıyasla, nanopartikül takviyeli kompozitlerde görülen yüksek plastik deformasyonlar, hackle formasyonları ve partikül ayrılmaları oluşan tokluk mekanizmalarıdır [21].

Tablo 1. Mekanik test sonuçları.
Table 1. Mechanical test results.

Kompozit deney grupları	Kritik yük (P _c , N)	Maksimum deplasman (mm)	G _{IIc} (J/m ²)	ILSS (MPa)	Charpy darbe mukavemeti (kJ/m ²)
REF-KF-EP	853.6±53.5	4.57±0.17	1995.3±158.2	53.3±1.1	48.9±4.4
KF-EP-1	739.2±12.3	4.92±0.05	1862.1±41.68	62.6±2.2	51.7±5.5
KF-EP-3	847.0±40.0	4.97±0.24	2114.1±198.4	56.5±0.7	53.8±6.4
KF-EP-5	939.3±21.1	5.59±0.31	2676.3±93.31	59.2±2.1	49.4±4.8



Şekil 10. (a-b) Referans ve (c-d) nano- CaCO_3 takviyeli Mod-II numunelerinin (KF-EP-5) SEM görüntüleri.
Figure 10. SEM images of Mode-II test specimens (a-b) reference and (c-d) nano- CaCO_3 reinforced composites.

Tablo 1’de kısa kiriş kayma ve Charpy darbe test sonuçları verilmiştir. Referans numunelerin ILSS değeri 53.3 ± 1.1 MPa olarak belirlenmiştir. Sisteme nanopartikül ilavesi ile ILSS değerinde artış görülmektedir. %1 partikül içeren kompozitlerin ILSS değeri 62.6 ± 2.2 MPa değerine ulaşmaktadır. Bu değer, referans numunelere göre, %1 nanopartikül ilavesinin ILSS değerini %17.4 oranında iyileştirdiğini göstermektedir. Bu durum, epoksi matrisin partiküllerin fiber-matris arayüzey bağlanmasını (fiber-matris arayüzey etkileşimlerini) arttırması şeklinde açıklanabilir. Ayrıca, fiber üzerinde bulunan bu partiküller, bir nanopartikül/epoksi ara yüzeyi oluşturarak epoksi matrisin de özelliklerinin iyileşmesini sağlamaktadırlar. Sistemdeki kalsit miktarı arttıkça, partiküllerin pozitif etkisinin azaldığı görülmektedir. Sırasıyla %3 ve %5 partikül ilavesi ile kompozitlerin ILSS değeri 56.5 ± 0.7 MPa ve 59.2 ± 2.1 MPa olarak bulunmuştur. Bu durum, yüksek miktarda partikül ilavesiyle, partiküllerin kompozit ara yüzeyinde toplanması nedeniyle oluşmuştur. Sonuç olarak, ara yüzey kayma mukavemeti açısından optimum nanopartikül ağırlık oranı %1 olarak belirlenmiştir. Referans numunelerin Charpy darbe mukavemet değeri 48.9 ± 4.4 kJ/m² olarak belirlenmiştir. Sisteme nanopartikül ilavesi ile Charpy darbe mukavemet değerinde artış görülmektedir. %1 partikül içeren kompozitlerin Charpy darbe mukavemet değeri 51.7 ± 5.5 kJ/m² olarak belirlenmiştir. KF-EP-3 kompozit grubunun Charpy darbe mukavemet değeri ise 53.8 ± 6.4 kJ/m². Bu değer, referans numunelere göre, %3 nanopartikül ilavesinin Charpy darbe mukavemet değerini %10 oranında iyileştirdiğini göstermektedir. Partikül miktarı bu seviyenin

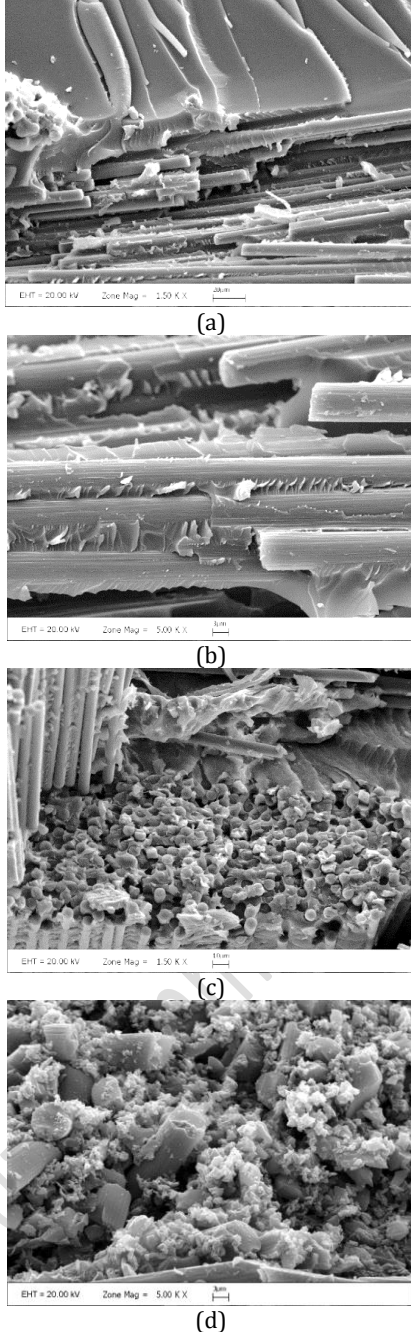
üstüne çıktığından düşüş gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, ara Charpy darbe mukavemeti açısından optimum nanopartikül ağırlık oranı %3 olarak belirlenmiştir. Şekil 11’de referans ve ağırlıkça %3 nano- CaCO_3 partikül içeren Charpy darbe numunelerinin (KF-EP-3) SEM görüntüleri verilmiştir. REF-KF-EP grubu numunelerde, Şekil 11 (a) ve Şekil 11 (b)’de görüldüğü gibi, oldukça yıkıcı ve epoksinin doğası gereği gevrek kırılma modu gözlemlenmiştir. Epoksinin plastik deformasyona uğramadan kırıldığı görülmektedir. Ayrıca hasara uğramış fiberler kırılma yüzeylerinde görülebilmektedir. Şekil 11 (c) ve Şekil 11 (d)’de görüldüğü gibi, nanopartikül takviyeli numunelerde, referans numunelere göre daha karmaşık bir kırılma yüzeyi elde edilmiştir. Çok parçalı kırılan epoksi matris görülmektedir. Ayrıca, epoksi yüzeyinden ayrılan fiberler görülmektedir. Bu da nanopartiküllerin eklenmesi ile oluşan arayüzeyin kompozitin enerji absorplama sürecine katıldığını göstermektedir.

Tablo 2. DMA test sonuçları.

Table 2. DMA test results.

Kompozit deney grupları	Dinamik modül (MPa)	Kayıp modülü (MPa)	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	tandelta (tanδ) (25°C)
REF-KF-EP	20950	71.1	118.8	0.0034
KF-EP-1	19551	54.5	117.4	0.0027
KF-EP-3	21674	117.6	117.9	0.0054
KF-EP-5	20683	48.79	117.4	0.0023

Tablo 2’de DMA analiz sonuçları verilmiştir. Referans numunelerin dinamik modül ve kayma modül değerleri sırasıyla 20950 MPa ve 71.1 MPa olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi, %3 kalsit ilavesinde tandelta ($\tan\delta$) değerinde bir artış gözlemlenmiştir. Bu da, Charpy darbe mukavemetindeki artış ile ilişkilendirilebilir. Nanopartikül ilavesi kompozitin camı geçiş sıcaklığında önemli bir değişime sebep olmamaktadır. Tüm numunelerin camı geçiş sıcaklıkları 117-118°C aralığında değişmektedir.



Şekil 11. (a-b) Referans ve (c-d) nano- CaCO_3 takviyeli (KF-EP-3) Charpy numunelerinin SEM görüntüleri.
Figure 11. SEM images of Mode-II test specimens (a-b) reference and (c-d) nano- CaCO_3 reinforced composites.

4 Sonuçlar

Bu çalışmanın amacı, nanokalsit (nano- CaCO_3) partiküllerin vakum infüzyon yöntemiyle üretilmiş karbon fiber/epoksi kompozitlerin mekanik performansı üzerine etkilerini incelemektir. Bu amaçla, nano kalsit (nano- CaCO_3) partiküller ağırlıkça farklı oranlarda (%1, %3 ve %5) epoksi matris içerisine ön-dispersiyon yöntemi ile entegre edilmiştir. Referans ve nanokalsit partikül takviyeli karbon fiber/epoksi (KF/EP) kompozitler, vakum infüzyon yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen kompozit deney numunelerine kısa-kiriş kayma, son-çentik eğme ve Charpy darbe testleri gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak, kompozitlerin termomekanik davranışları dinamik mekanik analizleri (DMA) ile belirlenmiştir. Sonuçlara göre, nanokalsit partiküllerin, referans KF/EP kompozitlere göre, ara yüzey kayma mukavemetini (ILSS), Mod-II kırılma tokluğunu ve Charpy darbe dayanımını sırasıyla %17,4, %34,1 ve %10,0 oranında arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu yükleme koşulları için, optimum nano- CaCO_3 oranları sırasıyla %1, %5 ve %3 olarak belirlenmiştir. DMA analiz sonuçlarına göre, nanokalsit partiküllerin kompozit camı geçiş sıcaklığına (T_g) önemli bir etkisi görülmemiştir.

5 Conclusions

The purpose of this study is to analyze the influence of nano calcite (nano- CaCO_3) particles on the mechanical properties of carbon fiber/epoxy (CF/EP) composites created through vacuum-infusion process. To this end, nano calcite (nano- CaCO_3) particles at varying loading ratios (1 wt. %, 3 wt. % and 5 wt. %) were integrated into the epoxy matrix and then, reference and nano- CaCO_3 reinforced CF/EP composites were manufactured using the vacuum-infusion method. Short-beam shear, end-notch flexure (ENF) and Charpy impact tests were performed on the prepared composite test specimens. The thermomechanical behavior of the composite specimens was determined via dynamic mechanical analysis (DMA). The results indicated that the integration of nano- CaCO_3 particles could increase the interlaminar shear strength (ILSS), Mode-II fracture toughness and Charpy impact strength by 17.4%, 34.1% and 10.0%, respectively, in comparison to the reference CF/EP composites. Under these loading conditions, the optimal nano- CaCO_3 concentrations were determined to be 1 wt. %, 5 wt. % and 3 wt. %, respectively. Dynamic mechanical analysis revealed that the nano- CaCO_3 particles did not have a considerable effect on the glass transition temperature (T_g) of the composites.

6 Teşekkür

.....

7 Yazar katkı beyanı

Yazar 1, deneylerin gerçekleştirilmesi ve literatür taraması başlıklarında katkı sağlamıştır. Yazar 2 fikrin oluşması, elde edilen test sonuçlarının irdelenmesinde, makalenin yazımında ve kontrolünde katkı sağlamıştır. Yazar 3 ise kimyasal analiz yorumlarında katkıda bulunmuştur.

8 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

“Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur.”
“Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.”

9 Kaynaklar

- [1] Zeng Y, Liu, H-Y, Mai Y-W, Du X-S. "Improving interlaminar fracture toughness of carbon fibre/epoxy laminates by incorporation of nano-particles". *Composites Part B: Engineering*, 43, 90-94, 2012.
- [2] Ma J, Mo M-S, Du X-S, Rosso, P, Friedrich K, Kuan H-C. "Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems". *Polymer*, 49, 3510-3523, 2008.
- [3] Hsieh TH, Kinloch AJ, Masania K, Lee JS, Taylor AC, Sprenger S. "The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles". *Journal of Materials Science*, 45, 1193-1210, 2010.
- [4] Park YT, Qian YQ, Chan C, Suh T, Nejhad, MG, Macosko, CW, Stein A. "Epoxy toughening with low graphene loading". *Advanced Functional Materials*, 25, 575-585, 2015.
- [5] Loos MR, Pezzin SH, Amico SC, Bergmann CP, Coelho LAF. "The matrix stiffness role on tensile and thermal properties of carbon nanotubes /epoxy composites". *Journal of Materials Science*, 43, 6064-6069, 2008.
- [6] Liu K, Macosko CW. "Can nanoparticle toughen fiber-reinforced thermosetting polymers?". *Journal of Materials Science*, 54, 4471-4483, 2019.
- [7] Shahbakhsh S, Tohidlou E, Khosravi H. "Influence of modified carbonate calcium nanoparticles on the mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites". *The Journal of The Textile Institute*, 111, 4, 550-554, 2020.
- [8] Chan CM, Wu J, Li JX, Cheung Y.K. "Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites". *Polymer*, 43, 2981-2992, 2002.
- [9] Zuiderduin WCJ, Westzaan C, Huétink J, Gaymans RJ, "Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles". *Polymer*, 44, 261-275, 2003.
- [10] Misra RDK, Nerikar P, Bertrand K, Murphy D, "Some aspects of surface deformation and fracture of 5-20% calcium carbonate-reinforced polyethylene composites". *Materials Science and Engineering*, 384, 284- 298, 2004.
- [11] Deshmane C, Yuan Q, Misra RDK. "On the fracture characteristics of impact tested high density polyethylene-calcium carbonate nanocomposites". *Materials Science and Engineering*, 452-453, 592-601, 2007.
- [12] Eskizeybek V, Ulus H, Kaybal HB, Şahin ÖS, Avcı A. "Static and dynamic mechanical responses of CaCO₃ nanoparticle modified epoxy/carbon fiber nanocomposites". *Composites Part B: Engineering*, 140, 223-231, 2018.
- [13] He H, Zhang Z, Wang J, Li K. "Compressive properties of nano-calcium carbonate/epoxy and its fibre composites". *Composites Part B: Engineering*, 45, 919-924, 2013.
- [14] He H, Gao F. "Resin modification on interlaminar shear property of carbon fiber/epoxy/nano-CaCO₃ hybrid composites". *Polymer Composites*, 38(9), 2035- 2042, 2017.
- [15] Seyhan AT, Tanoglu M, Schulte K. "Mode I and mode II fracture toughness of E-glass non-crimp fabric/carbon nanotube (CNT) modified polymer based composites". *Engineering Fracture Mechanics*, 75(18), 5151-5162, 2008.
- [16] Beylergil B, Tanoglu M, Aktas E. "Enhancement of interlaminar fracture toughness of carbon fiber-epoxy composites using polyamide-6,6 electrospun nanofibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (35), 45244, 2017.
- [17] Beylergil B., Al-Nadhari A., Yildiz M. "Optimization of Charpy-impact strength of 3D-printed carbon fiber/polyamide composites by Taguchi method", *Polymer Composites*, 44(5), 2846-2859, 2023.
- [18] Yurdakul K. Kalsiyum karbonat (CaCO₃) dolgulu polietilen filmlerin hazırlanması ve geçirgenlik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2011.
- [19] Quaresimin M, Schulte K, Zappalorto, M, Chandrasekaran, S. "Toughening mechanisms in polymer nanocomposites: From experiments to modelling", *Composites Science and Technology*, 123, 187-204, 2016.
- [20] Beylergil B, Tabrizi IE, Zanjani JS, Saeidiharzand S, Poudeh LH, Yildiz M. "Experimental failure analysis and mechanical performance evaluation of fiber-metal sandwich laminates interleaved with polyamide-6,6 interlayers through the combined usage of acoustic emission, thermography and microscopy techniques", *Journal of Sandwich Structures & Materials*. 2021;23(7):3044-3080.
- [21] Durukan S. N., Beylergil B, Dulgerbaki C. "Effects of silane-modified nano-CaCO₃ particles on the mechanical properties of carbon fiber/epoxy (CF/EP) composites", *Polymer Composites*, 44(3), 1805- 1821, 2023.